

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-150349

(43)Date of publication of application : 23.06.1988

(51)Int.Cl.

C08L 77/06
C08K 13/04
C08K 13/04
C08K 13/04
C08K 13/04
C08K 13/04
//(C08K 13/04
C08K 7:14
C08K 5:02
C08K 3:22)

(21)Application number : 61-294757

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 12.12.1986

(72)Inventor : NOMURA ISAO
YAMAMIYA KAZUO

(54) FLAME-RETARDANT POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title compsn. which has excellent resistance to heat and water and mechanical properties and is not colored by flame-retardant aid, by blending a specified resin mixture with glass fiber, an organohalogen flame retarder, Sb₂O₃ and an alkali or alkaline earth metal hydroxide.

CONSTITUTION: A polyamide resin (a), obtd. by polycondensing m-xylylenediamine or a mixture thereof with not more than 40wt.% p-xylylenediamine with a 6W20C α,ω -straight-chain aliph. dicarboxylic acid, is mixed with 1W50wt.% nylon 66 (b) to obtain a resin mixture (A). 100pts. (by weight; the same applies hereinbelow) component A is blended with 10W150pts. glass fiber (B), 3W35pts. organohalogen flame retarder (C) (e.g., brominated PS), 3W35pts. Sb₂O₃ (D), 0.1W5pts. hydroxide of Group I alkali metal or Group II alkaline earth metal (E) [e.g., Ca(OH)₂] and optionally, an inorg. filler, a stabilizer, a nucleating agent, a plasticizer, etc. (F).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-150349

⑤ Int. Cl. 4

C 08 L 77/06
C 08 K 13/04

識別記号

L Q W
C A E
K K R
K K U
K L C

庁内整理番号

6561-4 J
C-6845-4 J
B-6845-4 J
A-6845-4 J
6845-4 J

④ 公開 昭和63年(1988)6月23日

// (C 08 K 13/04
7:14
5:02
3:22)

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑪ 発明の名称 難燃性ポリアミド樹脂組成物

⑭ 特 願 昭61-294757

⑮ 出 願 昭61(1986)12月12日

⑯ 発 明 者 野 村 勇 夫 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社高分子研究所内

⑰ 発 明 者 山 宮 和 夫 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社高分子研究所内

⑱ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑲ 代 理 人 弁理士 小堀 貞文

明 細 書

1. 発明の名称

難燃性ポリアミド樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) キシリレンジアミンと α 、 ω -直鎖脂肪族二塩基酸とから得られるポリアミド樹脂とナイロン66から成る混合樹脂に、ガラス繊維、有機ハロゲン系難燃剤、三酸化アンチモン、及び元素周期律表第Ⅰ族のアルカリ金属又は第Ⅱ族のアルカリ土類金属の水酸化物を配合した樹脂組成物であって、混合樹脂中のナイロン66の含有濃度が1~50重量%であり、この混合樹脂100重量部に対しガラス繊維 10~150重量部、有機ハロゲン系難燃剤と三酸化アンチモンをそれぞれ 3~35重量部、及び元素周期律表第Ⅰ族のアルカリ金属又は第Ⅱ族のアルカリ土類金属の水酸化物を 0.1~5重量部配合してなる難燃性ポリアミド樹脂組成物

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は耐熱性、耐水性、機械的性質に優れ、かつ難燃剤(三酸化アンチモン)の添加による着色が生じない難燃性ポリアミド樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

合成樹脂に難燃性を付与する手段として、有機ハロゲン系難燃剤と三酸化アンチモンを配合する方法は、一般に知られている。

キシリレンジアミンと α 、 ω -直鎖脂肪族二塩基酸とから得られるポリアミド樹脂(以下「MXナイロン」と略記する)を主成分とするポリアミド樹脂混合物を難燃化させる場合においても、有機ハロゲン系難燃剤と三酸化アンチモンを配合すると難燃効果が高まることは、すでに知られている。(特開昭59-191759)

しかるに、MXナイロンを主成分とするポリアミド樹脂混合物は、ペレット状成形材料を製造す

る時、三酸化アンチモンと熔融混練されることにより、灰色に着色するので難燃性が要求される分野において、淡色の用途や着色が必要な部品の用途に使用できない問題点を有していた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

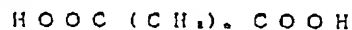
本発明は、このような従来技術の問題点を改良し、耐熱性、耐水性、機械的性質を損なうことなく、かつ難燃助剤（三酸化アンチモン）の添加による着色が生じない難燃性成形用ポリアミド樹脂組成物を得ることを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは鋭意研究の結果、MXナイロンを主成分とするポリアミド樹脂混合物に有機ハロゲン系難燃剤と三酸化アンチモンを配合して難燃化するに際し、元素周期律表第Ⅰ族のアルカリ金属又は第Ⅱ族のアルカリ土類金属の水酸化物を添加すると、三酸化アンチモンによる着色がおこらない難燃性に優れた成形用ポリアミド樹脂組成物が得られることを発見し、上記目的を達成した。

本発明におけるMXナイロンとは、メタキシリ

レンジアミン単独、又はメタキシレンジアミン中にパラキシリレンジアミンを含む場合には、パラキシリレンジアミンの濃度が40重量%以下のキシリレンジアミン混合物と、下記的一般式で表される炭素数6～20の α 、 ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸との重縮合反応によって合成されるポリアミド樹脂である。



（式中、 n は4～18の整数をあらわす。）

これらジカルボン酸のうち、アジピン酸を使用して得られるMXナイロンは成形材料として、種々の優れた性能を有する成形物を与えることから特に好ましい。本発明において、MXナイロンにナイロン66を配合することは、成形時の成形サイクル時間の短縮、成形作業性の改善に極めて有効であるが、その配合割合が高くなると得られる製品の難燃性が低下する。

従って、本発明において混合樹脂中に配合されるナイロン66の量は、難燃性の付与、成形サイクル時間の短縮、成形物の機械的性能を合わせて

考慮した場合ポリアミド樹脂混合物中で1～50重量%の範囲である。

本発明において配合されるガラス繊維の量は、ポリアミド樹脂混合物100重量部に対して、10～150重量部である。

ポリアミド樹脂混合物100重量部に対して、ガラス繊維の配合量が、10重量部未満では性能改善の効果が小さく、他方ガラス繊維の配合量が150重量部を越えると、成形材料の円滑な製造が困難になる、すなわち各成形工程における使用機器の損耗が増し、成形物の外観が悪くなるなどの欠点が目立ち、好ましくない。

本発明の組成物中に配合される有機ハロゲン系難燃剤として、例えばデカブロモジフェニルオキサイド、ヘキサブロモベンゼン、ヘキサブロモシクロドデカン、ブロム化ポリスチレン、ドデカクロロペンタシクロオクタデカ-7,15ジエン、テトラブロモ無水フタル酸などが例示される。

本発明の組成物中に配合される有機ハロゲン系難燃剤及び三酸化アンチモンの量はそれぞれ、ポ

リアミド樹脂混合物100重量部に対して、3～35重量部の範囲、好ましくは5～25重量部の範囲が望ましい。

難燃剤の配合量が、少ない時は難燃性の効果が不十分となる。難燃剤の配合量が多すぎる場合には組成物の流動性が低下し、ペレット状成形材料あるいは成形物の製造が困難となり、又衝撃強度などの機械的強度が低下するので好ましくない。

本発明の組成物中に配合される元素周期律表第Ⅰ族のアルカリ金属又は第Ⅱ族のアルカリ土類金属の水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどが例示される。

又、本発明の組成物に配合される上記水酸化物の配合量は、ポリアミド樹脂混合物100重量部に対し、0.1～5重量部の範囲、好ましくは0.3～3.0重量部の範囲が望ましい。

水酸化物の配合量が、少ない場合には着色防止効果が不十分となり、多すぎる場合には、組成物

の吸水性を増大させたり、成形加工中にガス発生の原因となり好ましくない。

本発明の組成物として、更に無機充填剤（例えば、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、ワラストナイト等が例示できる）、その他の添加剤（例えば、酸化、熱、及び紫外線に対する安定剤、結晶化核剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤等が例示できる）を配合したものもあげられる。

〔作用及び発明の効果〕

本発明の難燃性ポリアミド樹脂組成物は、難燃助剤として添加した三酸化アンチモンによる灰色の着色が見られず、かつ難燃性、耐熱性、機械的特性、耐水性に優れており、淡色部品や着色が必要な部品等の用途の難燃性成形材料として極めて有用である。

〔実施例〕

次に実施例により本発明を更に詳細に説明する。

尚、燃焼試験は、以下に記すUL規格の規定に準じて行なった。

又成形物の物性試験は下記の方法によった。

(1) 比重	A S T M	D 7 9 2
(2) 引張強度	A S T M	D 6 3 8
(3) 引張伸び	A S T M	D 6 3 8
(4) 引張弾性率	A S T M	D 6 3 8
(5) 曲げ強度	A S T M	D 7 9 0
(6) 曲げ弾性率	A S T M	D 7 9 0
(7) フライット 衝撃強度	A S T M	D 2 5 6
(8) 引張衝撃値	A S T M	D 1 8 2 2
(9) 熱変形温度	A S T M	D 6 4 8
(10) 吸水率	A S T M	D 5 7 0

実施例 1

ポリ（メタキシリレンアジバミド）のペレット（三菱瓦斯化学株式会社製、重合体1gを98%硫酸100mlに溶解し、25℃で測定した相対粘度（以下「相対粘度」と略記する）：2.10）90重量部、及びナイロン66のペレット（相対粘度：2.25）10重量部、ガラス繊維チップドストランド（長さ：3mm）60重

すなわち、1試料につき所定寸法の試験片10片を用意し次のようにして垂直燃焼試験を行なった。

試験片の上端をクランプでとめて試験片を垂直にセットし、下端に所定の炎を10秒当てて離し、試験片の燃焼時間（1回目）を測定する。

消火したら直ちに再び下端に所定の炎を10秒間当てて離し、試験片の燃焼時間（2回目）を測定する。

5片について同じ測定を繰り返し、1回目燃焼時間データ5個と、2回目燃焼時間データ5個との計10個のデータを採取する。

10個のデータの合計をT、10個のデータのうち最大値をMとする。

Tが50秒以下、Mが10秒以下でクランプまで燃え上がらず、炎のついた溶融物が落ちて12インチ下の木綿に着火しなければ、V-0合格、Tが250秒以下、かつMが30秒以下でその他でV-0用の評価と同様の条件を満たせばV-1合格となる。

量部、難燃剤としてブロム化ポリスチレン（主鎖ポリスチレンの分子量：20000、ブロム含有濃度：68重量%）12重量部、三酸化アンチモン6重量部と水酸化カルシウム1.0重量部とを加え、クンブラーで混合し、ベント式押出機を用いて275℃で溶融混練した後、ひも状に押出し、水浴で冷却後切断、乾燥してペレット状成形材料を製造した。この時得られたペレットの着色性を第1表に示した。三酸化アンチモンにもとづく着色は全く認められなかった。

次に、この成形材料を成形金型温度130℃で射出成形して、成形物を得た。

成形物の物性試験結果と燃焼試験結果を第2表に示した。

又この成形材料の成形時の熱安定性を調べる為樹脂の溶融温度260℃において、押出し成形機内のペレットの溶融状態の時間を種々変えた時の成形片の変色度と引張強度を観察、測定した結果を第3表に示した。

実施例 2

ポリ(メタキシリレンアジバミド)のペレットとして東洋紡績株式会社製(商品名:T-600、相対粘度:2.05)を使用した以外は、実施例1と同様の配合、条件にてペレット状成形材料を得た。

この時得られたペレットの着色性を第1表に示した。

実施例1と同様に三酸化アンチモンにもとずく着色は認められなかった。

実施例 3

水酸化カルシウムの配合量を0.3重量部とした以外は、実施例1とまったく同様の配合、条件にてペレット状成形材料を得た。

この時得られたペレットの着色性を第1表に示した。

実施例1と同様に三酸化アンチモンにもとずく着色は認められなかった。

シクロオクタデカン-7、15ジエンを20重量部、三酸化アンチモンを10重量部配合した以外は、実施例1とまったく同様の配合、条件にてペレット状成形材料を得た。

この時得られたペレットの色相を第1表に示した。

実施例1と同様に三酸化アンチモンにもとずく着色は認められなかった。

比較例 1

水酸化カルシウムを配合しなかった以外は、実施例1とまったく同様の配合、条件にて、ペレット状成形材料を得た。

この時得られたペレットの着色性を第1表に示した。

三酸化アンチモンにもとずく着色が認められた。次に、この成形材料を成形金型温度130℃で射出成形して、成形物を得た。

この成形物の物性試験結果と燃焼試験結果を第2表に示した。

実施例 4

水酸化カルシウムに代えて水酸化マグネシウムを2重量部配合した以外は、実施例1とまったく同様の配合、条件にてペレット状成形材料を得た。

この時得られたペレットの着色性を第1表に示した。

実施例1と同様に三酸化アンチモンにもとずく着色は認められなかった。

実施例 5

水酸化カルシウムに代えて水酸化ナトリウムを1重量部配合した以外は、実施例1とまったく同様の配合、条件にてペレット状成形材料を得た。

この時得られたペレットの着色性を第1表に示した。

実施例1と同様に三酸化アンチモンにもとずく着色は認められなかった。

実施例 6

ブロム化ポリスチレンに代えてドデカクロロベ

又この成形材料の成形時の熱安定性を調べる為樹脂の熔融温度260℃において、押出し成形機内のペレットの熔融状態の時間を種々変えた時の成形片の変色度と引張強度を観察、測定した結果を第3表に示した。

比較例 2

水酸化カルシウムを配合しなかった以外は、実施例2とまったく同様の配合、条件にて、ペレット状成形材料を得た。

この時得られたペレットの着色性を第1表に示した。

三酸化アンチモンにもとずく着色が認められた。

比較例 3

水酸化カルシウムを配合しなかった以外は、実施例6とまったく同様の配合、条件にて、ペレット状成形材料を得た。

この時得られたペレットの着色性を第1表に示した。

三酸化アンチモンにもとづく着色が認められた。

実施例1～6と比較例1～3からわかるようにMXナイロンが主成分である本難燃性ポリアミド樹脂組成物に、元素周期律表第Ⅰ族のアルカリ金属、又は第Ⅱ族のアルカリ土類金属の水酸化物が配合されていることにより、三酸化アンチモンにもとづく着色のないポリアミド樹脂成形物が得られる。

又これら水酸化物の配合はポリアミド樹脂組成物の難燃性及び成形時の熱安定性に何ら弊害を及ぼすものではない。

第1表

実施例又は比較例番号	実施例			比較例			結果
	1	2	3	4	5	6	
MXナイロン (三菱瓦斯化学(株)製) MXナイロン (東洋紡績(株)製) ナイロン66	90	90	90	90	90	90	有り 灰色
ガラス繊維	60	60	60	60	60	60	有り 灰色
(難燃剤) プロム化ポリスチレン DCPD(*1)	12	12	12	12	12	12	有り 灰色
三酸化アンチモン	6	6	6	6	6	6	無し
(水酸化物) 水酸化カルシウム 水酸化マグネシウム 水酸化ナトリウム	1	1	0.3	2	1	1	無し
着色性	無し	無し	無し	無し	無し	無し	有り 灰色
成分配合量・重量部							結果

*1: 三菱瓦斯化学(株)製

第2表

実施例又は比較例番号		実施例-1	比較例-1
物性試験結果	比重	1.532	1.527
	引張強度 Kg/cm^2	1790	1788
	引張伸び %	1.72	1.68
	引張弾性率 10^3Kg/cm^2	127.8	124.5
	曲げ強度 Kg/cm^2	2315	2325
	曲げ弾性率 10^3Kg/cm^2	108.6	103.8
	750t 衝撃値 Kg-cm/cm	7.3	7.4
	引張衝撃値 Kg-cm/cm^2	117.5	109.0
	熱変形温度 $^{\circ}\text{C}$	220	221
燃焼試験結果	吸水率 %	0.212	0.186
	試験片の厚み 1/16インチ	T (秒)	24.5
		M (秒)	3.9
		V-0	合格

1) 物性は、23℃で測定した
2) 熱変形温度は、荷重18.5Kg/cm²の条件下で測定した

第3表

ペレットの260℃での溶融時間	実施例-1の試験片		比較例-1の試験片	
	変色度	引張強度 (Kg/cm^2)	変色度	引張強度 (Kg/cm^2)
0 分	○	1790	○	1788
15 分	○	1790	○	1761
30 分	○	1720	○	1712
60 分	○	1590	○	1598
90 分	○	1560	△	1587

変色度の判定 ○: 全く変色なし
△: 少し変色